Tulane Medical Library

Ueber farbige organische Ferri-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

am 7. Januar 1902

von

Cecil H. Desch, B. Sc.

aus

London.

Leipzig 1902.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/ueberfarbigeorga0000ceci

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

spreche ich auch an dieser Stelle für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

Wie allgemein bekannt ist, geben viele organische Verbindungen mit Ferrisalzen, namentlich mit Ferrichlorid, charakteristische Färbungen. Die wichtigsten Gruppen, welche diese „Eisenchloridreaction“ aufweisen, sind:

1) Viele (aber nicht alle) ein- und mehrwerthige Phenole und deren Abkömmlinge, z. B. Salicylsäure.

2) Viele aromatische Amine und Aminophenole, besonders solche, die mehrere Aminogruppen enthalten.

3) Enole bezw. Oxymethylenverbindungen.

4) Tautomere β-Diketone, β-Ketoester und verwandte Verbindungen, für welche sowohl eine Enol-, als auch eine Keto- bezw. Aldoform möglich ist, z. B. Acetylaceton und Acetessigester.

5) Derivate des Malonsäureesters und Cyanessigesters mit negativen Substituenten in der Methylengruppe, z. B. Cyanmalonsäureester, o-Nitrobenzoylmalonester, sowie der eine Doppelbindung enthaltende Dicarboxyglutaconsäureester; während bekanntlich Malonsäureester und Cyanessigester an sich nicht die Eisenchloridreaction zeigen.

6) Viele (aber nicht alle) Isonitrokörper, z. B. Phenylisonitromethan.

7) Zahlreiche Hydroxylaminderivate; darunter einige Oxime, namentlich aber Hydroxamsäuren und Oxyamidine.

8) Gewisse schwefelhaltige Körper, wie Rhodaninsäure, Xanthogensäure, α-Thiomilchsäure u. s. w.

Mit diesen Gruppen besitzen noch eine gewisse Verwandtschaft:

9) Complexe colloïdale Eisenverbindungen mehrwerthiger Alkohole und Alkoholsäuren, z. B. von Glycerin, Mannit, Weinsäure u. s. w.

10) Gewisse physiologisch wichtige Eisenverbindungen, wie Hämin und Hämatin.

Die vorliegende Arbeit befasst sich nur mit den Ferriverbindungen von schwachen organischen Säuren, also von Phenolen, Enolen, Ketoestern, Diketonen und Hydroxamsäuren. Zum Vergleiche wurden auch noch einige Verbindungen anderer dreiwerthiger Elemente, nämlich des Aluminiums, sowie des Lanthans und Bors, untersucht.

Dass die Färbungen schwacher organischer Säuren durch Ferrichlorid auf der Bildung von wirklichen „Eisensalzen“ und nicht etwa von Oxydationsproducten beruhen, hat zuerst Claisen[1]) gezeigt; seitdem sind verschiedene solche Salze isolirt worden, nämlich Ferriverbindungen von Acetylaceton, $Fe(C_5H_7O_2)_3$ [2]); Benzoylaceton, $Fe(C_{10}H_9O_2)_3$; Dibenzoylaceton, $Fe(C_{17}H_{13}O_3)_3 3H_2O$; Cyanmalonsäureäthylester, $Fe(C_8H_{10}NO_4)_3$ [3]); o-Nitrobenzoylmalonsäureäthylester, $Fe(C_{14}H_{14}NO_7)_3$ [4]); Oxymethylenacetylaceton, $Fe(C_6H_7O_3)_3$ [5]); α-Mesityloxydoxalsäureäthylester, $Fe(C_{16}H_{13}O_4)_3$ [6]); Oxymethylenkampher, $Fe(C_{11}H_{15}O_2)_3$ [7]);

[1]) Liebig's Annalen **281**, 340.
[2]) Combes, Compt. rend. **105**, 868.
[3]) Haller, Ann. chim. phys. (6) **6**, 419.
[4]) Bischoff, Liebig's Annalen **251**, 360.
[5]) Claisen, Liebig's Annalen **297**, 64.
[6]) Claisen, Liebig's Annalen **291**, 25.
[7]) Claisen, Liebig's Annalen **281**, 340.

α - Benzoylkampher, $Fe(C_{17}H_{19}O_2)_3$ [8]); Acetylangelicalacton, $Fe(C_7H_7O_3)_3 4H_2O$ [9]); Pyromeconsäure, $Fe(C_5H_3O_3)_3$ [10]); α-Nitroso - β - naphtol, $Fe(C_{10}H_6NO_2)_3$ [11]); Xanthogensäure, $Fe(C_3H_5S_2O)_3$ [12]), und Rhodanwasserstoffsäure, $Fe(SCN)_3$.

Dagegen waren gerade einige der einfachsten und wichtigsten Ferrisalze noch nicht bekannt. Von denselben konnten, zum Theil nach neuem Verfahren, dargestellt werden: die Ferrisalze von Benzoylessigester, $Fe(C_{11}H_{11}O_3)_3$; Oxalessigester, $Fe(C_8H_{11}O_5)_3$; Salicylsäure, $Fe(C_7H_5O_3)_2OH$; Acethydroxamsäure, $Fe(C_2H_4NO_2)_3$; Oxalodihydroxamsäure, $HO.Fe(C_2H_2N_2O_4)$, und Salicylhydroxamsäure, $HO.Fe(C_7H_5NO_3)$, wogegen Ferriacetessigäther nicht isolirt werden konnte.

Schon die physikalischen Eigenschaften dieser „Ferriverbindungen“ und der analogen Aluminiumverbindungen zeigen ein von echten Salzen vielfach abweichendes Verhalten. Sie sind meist in Wasser nicht oder sehr schwer löslich, leicht aber in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Sie schmelzen unzersetzt; einige destilliren sogar unverändert, so dass man die Dampfdichte bestimmt und dadurch diese Verbindungen als monomolekular erwiesen hat.

Auch die chemischen Eigenschaften sind von denen der echten Ferrisalze, wenigstens mit Sauerstoffsäuren, erheblich verschieden. Dass viele Phenole und Ketone mit Ferrichlorid Färbungen geben, dass also äusserst schwache Säuren unter Bildung freier Salzsäure diese „Salze“ erzeugen, ist bereits auffallend und erinnert in mancher Hinsicht an die „Rhodanreaction“.

Diese eigenartigen Verhältnisse sind, in Fortführung einiger bereits von Dr. R. C. Farmer im hiesigen Laboratorium begonnenen Versuche, in vorliegender Arbeit auf elektrochemischem

---

[8]) Forster, Journ. chem. Soc **79**, 996.
[9]) Knorr, Liebig's Annalen **303**, 133.
[10]) Brown, Liebig's Annalen **84**, 32.
[11]) Knorr, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2728.
[12]) Hlasiwetz, Liebig's Annalen **122**, 87.

Wege möglichst quantitativ verfolgt worden; danach hat sich Folgendes ergeben:

Gewisse Ferriverbindungen, z. B. die des Acetylacetons, sind in wässriger Lösung fast Nichtelektrolyte; die betreffenden sehr schwachen Säuren (z. B. Acetylaceton mit der Affinitätsconstante K = 0,0000047 [13])) vermögen aus Eisenchlorid in grossem Umfange Salzsäure frei zu machen; dementsprechend werden solche Salze erst durch einen sehr grossen Ueberschuss von Salzsäure völlig zersetzt. Auffallend ist ferner die ebenfalls durch Leitfähigkeitsbestimmungen nachgewiesene *Langsamkeit* der Reaction des Eisenchlorides mit solchen schwachen Säuren und umgekehrt auch die Langsamkeit der Zersetzung derartiger Eisenverbindungen durch Salzsäure.

Andere organische Verbindungen mit Eisenchloridreaction, z. B. Acetessigester und Dicarboxyglutaconsäureester, vermögen nur sehr wenig Salzsäure in Freiheit zu setzen, also nur sehr wenig organische Eisenverbindungen zu bilden, trotz ihrer intensiven Färbung durch Ferrichlorid.

Die Zersetzung der Salze von der Form FeX_3 (X = Radical der schwachen organischen Säure) durch Salzsäure findet stufenweise statt, indem als Zwischenglieder Salze von der Zusammensetzung FeX_2Cl und $FeXCl_2$ gebildet werden, wie schon Claisen [14]) durch Beobachtungen über den stufenweise eintretenden Farbenwechsel wahrscheinlich gemacht hat. In neuerer Zeit sind auch von Morell und Crofts [15]) zwei solche Salze, nämlich die des Ketophenylparaconsäureäthylesters, $Fe(C_{13}H_{11}O_5)Cl_2$, und des Benzylidendiacetessigesters, $Fe(C_{19}H_{23}O_6)Cl_2$, isolirt worden.

Wie bereits von W. Wislicenus [16]) hervorgehoben worden ist, sind die intensiven Färbungen der „Eisenchloridreaction"

---

[13]) Schilling und Vorländer, Liebig's Annalen **308**, 184.

[14]) Liebig's Annalen **281**, 314.

[15]) Journ. chem. Soc. **73**, 345.

[16]) Ueber Tautomerie, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 1897, Seite 241.

höchstwahrscheinlich diesen chlorhaltigen Salzen und nicht denen vom Typus FeX_3 zuzuschreiben, da die letzteren weniger intensiv farbig und auch in Wasser weniger löslich sind als die Salze der Typen FeX_2Cl und $FeXCl_2$. Diese drei Typen besitzen auch verschiedene Farbe; damit hängt es, wie W. Wislicenus[17]) zuerst am Formylphenylessigäther gezeigt hat, zusammen, dass, wenn man der Lösung der betreffenden organischen Substanz successive kleine Mengen Ferrichlorid hinzufügt, die Farbe sich ändert und meist von roth über violettroth in violett und blauviolett, ausnahmsweise sogar in blau übergeht. Nach Zusatz von Natriumacetat wandelt sich die Farbe gewöhnlich wieder in roth um. Aus diesem Grunde sind die Literaturangaben über die Färbungen mit Ferrichlorid mit Vorsicht aufzunehmen, weil häufig nicht angegeben wird, ob das Ferrichlorid im Ueberschusse angewendet wurde, ob die Lösung sauer reagirte, u. s. w.

In ähnlicher Weise verändern sich die Eisenchloridfärbungen durch Zusatz von Salzsäure. Je beständiger die betreffende Eisenverbindung, um so grösseren Ueberschusses von Salzsäure bedarf es, um die Lösung zu entfärben.

Ferner, während zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen in wässriger Lösung die Reaction zwischen der organischen Verbindung (HX') und dem Eisenchloride meist zu einem complicirten Gleichgewichte führt:

$$FeCl_3 + HX \rightleftarrows FeXCl_2 + HCl,$$

$$FeXCl_2 + HX \rightleftarrows FeX_2Cl + HCl,$$

$$FeX_2Cl + HX \rightleftarrows FeX_3 + HCl,$$

und die alkoholische Lösung sich ähnlich der wässrigen verhält, wird in indifferenten Lösungsmitteln, wie Toluol, die organische Eisenverbindung (z. B. Ferriacetylaceton) schon durch die berechnete Menge Chlorwasserstoff total zersetzt:

$$FeX_3 + 3HCl \longrightarrow FeCl_3 + 3HX.$$

[17]) Liebig's Annalen **291**, 172 und **312**, 43.

Im Zusammenhange damit steht die Beobachtung J. Traube's[18]), dass die Eisenchloridfärbung bei Acetessigester und Salicylsäureester in benzolischer Lösung gar nicht auftritt, eine Erscheinung, die jedoch erst durch die Versuche von W. Wislicenus[19]) in der richtigen Weise gedeutet worden ist.

Mit der grossen Beständigkeit der meisten Ferriverbindungen vom Typus FeX_3 in wässriger Lösung gegen Säuren und ihrer geringen elektrolytischen Dissociation hängt auch die weitere merkwürdige Thatsache zusammen, dass, wie anscheinend noch nicht veröffentlicht ist, derartige Lösungen die meisten üblichen Reactionen auf Ferriionen nicht geben: sie werden durch Rhodankalium nicht geröthet und durch Ferrocyankalium nicht als Berlinerblau niedergeschlagen, sondern erst bei Anwesenheit von Säure. Auch durch Ammoniak wird selbst in grossem Ueberschusse aus den nicht zu concentrirten Lösungen Ferrihydrat langsam, nicht sofort, sondern erst nach längerer Zeit gefällt. Nur starke Alkalien wirken meist zersetzend ein; doch sind die Eisensalze einiger Hydroxamsäuren gleich dem des Nitroso-β-naphtols[20]) sogar gegen Alkalien beständig.

Die hydrolytische Dissociation dieser Ferriverbindungen in die Base, Eisenhydroxyd, und die schwache organische Säure ist auch nur gering. Denn diese Salzlösungen diffundiren bis auf eine Spur von colloïdalem Eisenhydrat durch Pergamentpapier und unterscheiden sich dadurch von den Ferriverbindungen des Glycerins, Mannits, der Weinsäure u. s. f., die nach Grimaux[21]) zwar auch keine Ferriionenreactionen geben, aber nicht dialysirbar, also colloïdal sind. Erst beim Erwärmen werden auch die Ferriverbindungen aus Ketonen und Phenolen, wohl in Folge der rasch zunehmenden Hydrolyse, unter Bildung von colloïdalem Ferrihydrat zersetzt.

[18]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1566.
[19]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2868.
[20]) Knorr, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2728.
[21]) Compt. rend. **98**, 1540.

Sämmtliche Eisensalze, einschliesslich des leicht löslichen acethydroxamsauren Salzes, sind völlig geschmacklos. Sie gleichen also auch in dieser Hinsicht den physiologisch wichtigen, natürlich vorkommenden, complicirten Eisenverbindungen der Eiweissstoffe [22]) und dem Hämatin [23]), welche ebenfalls geschmacklos sind und weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen werden.

Zur Constitution farbiger organischer Ferriverbindungen. Bekanntlich wird meistens angenommen, dass diese Ferriverbindungen Eisen-Sauerstoffverbindungen sind, da nur Enole die Eisenchloridreaction geben [24]). Insbesondere hat W. Wislicenus höchst wahrscheinlich gemacht, dass diese Färbungen auf Herstellung einer Bindung zwischen Eisen und Sauerstoff von chromophorer Natur beruhen, deren Intensität sich durch das Vorhandensein gewisser Doppelbindungen noch verstärkt. Immerhin ist doch noch hervorzuheben, dass diese Eisenverbindungen nicht nur durch Leichtflüchtigkeit und Leichtlöslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln, sondern auch, wie zum Theil bereits oben erwähnt worden ist, in physicochemischer Hinsicht von den normalen Ferrisalzen erheblich abweichen. Denn sie sind meist in wässriger Lösung weder elektrolytisch noch hydrolytisch gespalten, sondern als solche (ähnlich dem Quecksilbercyanid) enthalten; sie werden von starken Säuren nur partiell und auffallender Weise erst langsam gespalten; sie zeigen die meisten Reactionen auf Ferrionen nicht, was bei einigen Verbindungen, die noch Hydroxylgruppen enthalten, sogar so weit geht, dass diese in Wasser unlöslichen Stoffe leicht und ohne Fällung von Eisenhydrat in Alkalien löslich sind, u. a. m.

Diese auffallenden Abweichungen von den normalen Ferrisalzen liessen es als möglich erscheinen, dass die fraglichen

---

[22]) Buchner, Archiv d. Pharm. [3] **20**, 417.

[23]) Bull. Soc. chim. **27**, 485.

[24]) Claisen, Liebig's Annalen **291**, 25; W. Wislicenus, „Ueber Tautomerie“ (Stuttgart, 1897), Seite 24 ff.

Ferriverbindungen doch keine Eisen-Sauerstoffbindung enthalten könnten; dass also die Verbindungen aus Ketonen und Enolen Eisen-Kohlenstoffverbindungen mit der Gruppe CO.CHFe‴ und die Verbindungen aus Hydroxamsäuren Eisen-Stickstoffverbindungen mit der Gruppe CO.NFe‴(OH)[25]) sein könnten — gemäss einer schon von J. Traube[26]) vertretenen Ansicht, wonach sogar die Salicylsäure selbst, gleich ihrer Ferriverbindung auf die Ketoform zu beziehen wäre. Diese Vermuthung schien namentlich auch durch das analoge Verhalten vieler organischer Quecksilberverbindungen gestützt zu werden, die nach den Arbeiten von H. Ley und von K. A. Hofmann im Gegensatze zu den echten Quecksilbersalzen mit Metall-Sauerstoffbindung ebenfalls keine Quecksilberreactionen zeigen und die entweder, wie Quecksilberacetamid und Quecksilberdiazoessigäther, das Metall am Stickstoff, oder wie Quecksilbercyanid am Kohlenstoff gebunden enthalten.

Zur Entscheidung dieser Frage sind viele Versuche, zunächst rein chemischer Art angestellt worden, namentlich mit dem am bequemsten zu handhabenden Repräsentanten, dem Ferriacetylaceton; jedoch blieben, wie im speciellen Theile gezeigt werden wird, alle Ketonreactionen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin aus; es wurden nur sehr leicht veränderliche Additionsproducte erhalten. Ebenso misslangen alle Reductionsversuche; freilich versagte auch umgekehrt die Acetylirung, die bei Salzen mit der Gruppe —COFe zu erwarten gewesen wäre.

Da durch diese Versuche die Frage nach der Constitution dieser Ferriverbindungen nicht zu beantworten war, wurde ein anderer Weg eingeschlagen; es wurden nämlich einige anderer Metallverbindungen, namentlich aus Acetylaceton, mit der Ferriverbindung verglichen. Zunächst *Aluminiumverbindungen.* Wie

---

[25]) Auch eine Formel mit Eisen-Kohlenstoffbindung, —CFe‴.OH.NO, wäre möglich, ist aber ganz unwahrscheinlich.

[26]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1566.

schon bekannt, sind manche derselben, z. B. Aluminium-Acetylaceton, ebenso leicht isolirbar, als die Eisenverbindung; andere, z. B. Aluminiumacetessigester[27]) und Aluminiumphenolat[28]) sogar noch leichter, da Ferriphenolat und Ferriacetessigäther auch nach erneuten Versuchen nicht dargestellt werden konnten. Aluminiumacetylaceton ist bekanntlich auch eine unzersetzt siedende, fast nicht dissociirte Substanz, die auch keine Aluminiumreactionen giebt. Ferner wird es auch, was noch nicht bekannt war, durch Salzsäure in wässriger Lösung nur langsam zersetzt. Dagegen bildet das Lanthan, also ein derselben Gruppe zugehöriges, aber viel stärker positives Metall, mit Acetylaceton eine zwar ebenfalls in organischen Flüssigkeiten lösliche und unzersetzt schmelzende Verbindung, $La(C_5H_7O_2)_3$, die aber in wässriger Lösung erheblich dissociirt und durch Salzsäure sofort zersetzt wird, also schon viel mehr den Charakter der echten Salze besitzt. Borsäure zeigte gegenüber Acetylaceton und Brenzcatechin nur Andeutungen der Bildung complexer Verbindungen, die ähnlich der Verbindung zwischen Borsäure und Mannit stärker sauer sind; doch wurden dieselben nicht näher untersucht.

Berücksichtigt man nun gleichzeitig, dass nach Dittrich[29]) das Uranylacetat und nach H. Ley[30]) die Acetate verschiedener Metalle, z. B. des Ceriums und Lanthans, wahrscheinlich auch des Quecksilbers, Cadmiums u. a. in wässriger Lösung grösstentheils im undissociirten Zustande und ohne merkliche Hydrolyse existiren, so ist es danach nicht abnorm, anzunehmen, dass auch echte Sauerstoffsalze noch schwächerer Säuren mit schwachen Metallbasen trotz Bindung des Metalls an Sauerstoff in wässriger Lösung als Nichtelektrolyte bestehen können[31]). Danach

[27]) Conrad, Liebig's Annalen **188**, 269.

[28]) Journ. chem. Soc. **41**, 7.

[29]) Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 449.

[30]) Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 193.

[31]) Neuerdings hat Urbain (Compt. rend. **133**, 874) sogar ein unzersetzt siedendes basisches Beryllacetat dargestellt.

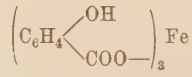
ist es denkbar, dass mit zunehmender Schwäche beider Componenten die Neigung zur Dissociation immer mehr abnehmen wird, dass also gewisse äusserst schwache Säuren, wie Phenole, Enole, Hydroxamsäuren u. s. w. mit den sehr schwachen Basen wie Ferri- und Aluminiumhydrat doch Sauerstoffverbindungen geben, die in wässriger Lösung (fast) gar nicht dissociirt sind und in Folge dessen auch, eben wegen Mangels der Ionisation, statt der Eigenschaften von Salzen die Eigenschaften von indifferenten Verbindungen und damit auch keine Ionenreactionen mehr zeigen.

Damit würde übereinstimmen, dass das Lanthan-Acetylaceton deshalb, weil Lanthan viel positiver als Aluminium und Eisen ist, bereits erheblich dissociirt und dadurch viel salzähnlicher ist, als die entsprechende Eisen- und Aluminiumverbindung.

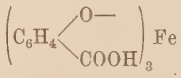
Obgleich also die Frage, ob die betr. Eisenderivate das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten, nicht sicher entschieden werden konnte, so ist doch diese Annahme von Claisen und W. Wislicenus mindestens die wahrscheinlichste und einfachste; sie sei deshalb den weiteren Formulirungen zu Grunde gelegt.

Von besonderem Interesse sind die Ferriverbindungen aus Salicylsäure und verwandten Verbindungen, welche bisher trotz der bekannten intensiven Eisenchloridreaction dieser Säure noch nicht isolirt worden waren. Das Ferrisalicylat ist nämlich nicht, wie man erwarten könnte, ein normales Salz, in welchem das Eisen das Wasserstoffatom des stärker sauren Carboxyls ersetzt, sondern ein Phenolsalz, in dem das Eisen (wenn man eine Eisen-Sauerstoffbindung annimmt) das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls ersetzt. Es entspricht also nicht der ersten, sondern der zweiten Formel:

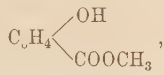
I.



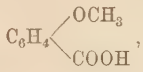
II.



was erstens durch sein den übrigen hier behandelten Ferriverbindungen analoges Verhalten, zweitens aber auch dadurch bewiesen wird, dass nur Salicylsäuremethylester,



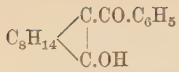
nicht aber Methoxybenzoësäure,

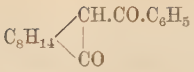


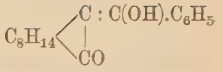
analog mit Ferrichlorid reagirt. Schon diese Thatsache zeigt, dass das Ferrieisen nicht an dem stark sauren Carboxyl, sondern an dem sehr schwach sauren Phenolhydroxyl substituirend eintritt. Auch die bereits oben flüchtig erwähnte Löslichkeit der „Ferrisalicylsäure“ und ähnlicher Verbindungen, z. B. der Ferrisalicylhydroxamsäure und Ferrioxalhydroxamsäure in Alkalien ist nur mit dieser Auffassung zu erklären: es bilden sich zweifellos Alkalisalze, z. B. von der Formel $Fe(O.C_6H_4COONa)_3$, wobei nur wieder hervorzuheben ist, dass das Eisen nicht als Ferrihydrat gefällt wird.

Ueber die Existenz isomerer Ferriverbindungen, deren eine auf die Enolform, die andere auf die Ketonform zu beziehen wäre, finden sich einige Andeutungen in der Literatur. So giebt das Brenzkatechin nach Traube[32]) und der α-Benzoylkampher nach M. O. Forster[33]) je ein rothes und ein grünes Ferrisalz. Da jedoch die beiden Brenzkatechinsalze nicht analisirt sind, dürfte das grüne Salz, entsprechend einer Beobachtung von W. Wislicenus[34]), noch chlorhaltig sein, ferner, da gerade vom Benzoylkampher ausser den von Forster isolirten Formen (I) und (II) noch eine dritte (III) denkbar ist:

[32]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. loc. cit.
[33]) Journ. chem. Soc. **79**, 987.
[34]) Liebig's Annalen **291**, 173.

I. 

II. 

III. 

und diese ebenfalls ein Enol ist, könnte die Existenz des zweiten Eisensalzes hiermit zusammenhängen.

Jedenfalls ist keine genügend sicher gestellte Thatsache vorhanden, die zur Annahme von Structurisomerie in dem obigen Sinne nöthigt.

Specieller Theil.

Für die betreffenden Eisensalze giebt es drei allgemeine Darstellungsmethoden:

Erstens das Verfahren von Claisen, das einfach in dem Zusatz einer alkoholischen Lösung der betreffenden organischen Verbindung zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat besteht, worauf sich das Salz entweder abscheidet oder mit Aether bezw. Benzol ausgeschüttelt wird und beim Verdunsten zurückbleibt. Dieses Verfahren ist bisweilen, z. B. zur Darstellung des Eisensalzes der Salicylsäure dadurch modificirt worden, dass eine ätherische Lösung der Säure mit wässriger Eisenchloridnatriumacetatlösung geschüttelt, rasch abgetrennt und stehen gelassen wurde. Nach einiger Zeit krystallisirte das Salz aus dem Aether aus. In anderen Fällen, z. B. bei der Oxalodihydroxamsäure, versetzt man eine alkalische Lösung der Säure mit Eisenchlorid, worauf das unlösliche Eisensalz herausfällt.

Eine zweite, neue Methode ist dann häufig sehr vortheilhaft, wenn die Eisensalze aus wässriger Lösung nicht ausfallen und auch nicht in ätherische Lösung zu bringen und deshalb schwer zu isoliren sind. Sie beruht auf der Anwendung von Eisenäthylat in absolut alkoholischer Lösung. Dasselbe wird nach Grimaux[35]) dargestellt. Man löst 3,25 g sublimirtes Ferrichlorid in 25 ccm absolutem Alkohol und giebt eine Lösung

[35]) Bull. Soc. chim. [2] **41**, 157.

von 1,4 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol tropfenweise hinzu. Die entstandene tiefbraune chlorfreie Flüssigkeit wird vom Chlornatrium unter peinlichstem Ausschluss von Wasser abfiltrirt und lässt sich ohne Zersetzung eindunsten und beliebig lange aufbewahren. Der völlige Ausschluss von Wasser bei der Darstellung ist deshalb unerlässlich, weil sonst das Aethylat sehr leicht unter Bildung des Gels von Ferrihydroxyd coagulirt. Eine solche Lösung von Eisenäthylat reagirt fast mit allen Körpern, welche überhaupt fähig sind, Eisensalze zu bilden:

$$Fe(OC_2H_5)_3 + 3\,HX' = FeX'_3 + 3\,C_2H_5OH.$$

Da das einzige Nebenproduct Alkohol ist, so vermeidet man jeden störenden Einfluss von Säuren und Salzen, so dass man die Lösung direct verdunsten lassen kann, falls das Product leicht in Alkohol löslich ist. Wenn man zur Darstellung des Eisenäthylats anstatt Natriumäthylat Kaliumäthylat bezw. die Lösung von 1 At. Kalium in 2 Mol. absolutem, mit viel Aether verdünntem Alkohol [36]) anwendet, so kann man auch in fast alkoholfreier ätherischer Lösung arbeiten, was in bestimmten Fällen vortheilhaft sein kann. Nach diesem Verfahren sind namentlich die bisher noch unbekannten Ferrisalze verschiedener Hydroxamsäuren isolirt worden.

Eine dritte Versuchsreihe, die Salze mittelst colloïdalem Eisenhydroxyd darzustellen, zeigte, dass hiermit zwar Acetylaceton, nicht aber die meisten übrigen schwachen Säuren reagiren; diese Methode besitzt daher keinen Vortheil vor den übrigen.

Ferriacetylaceton, $Fe(C_5H_7O_2)_3$, wurde am besten nach Claisen dargestellt und durch Umkrystallisation aus Alkohol oder Aether in schönen granatrothen Prismen oder Tafeln vom Schmelzp. 179° rein erhalten.

	Berechnet für $Fe(C_5H_7O_2)_3$	Gefunden
Fe	15,86	15,90

[36]) Hantzsch und Lehmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2506.

Das in Wasser nur wenig, leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösliche Salz ist völlig geschmacklos und reagirt neutral; seine wässrige Lösung diffundirt bis auf eine Spur durch die von Schleicher und Schüll bezogenen Diffusionshülsen aus Pergamentpapier.

Bei den Leitfähigkeitswerthen ist die Leitfähigkeit des Wassers stets abgezogen, ε bedeutet stets die äquivalente Leitfähigkeit, die Indices unter ε die molekulare Verdünnung in Litern.

Leitfähigkeit von Ferriacetylaceton:

$$\varepsilon_{256} = 0{,}72, \quad \varepsilon_{512} = 1{,}22, \quad \varepsilon_{1024} = 1{,}68.$$

Eisenacetylaceton ist also fast als Nichtelektrolyt zu bezeichnen.

Beim Erwärmen auf 50—60° wird die ursprünglich rothe Lösung gelb, und beim Kochen, oder auch schon nach anhaltendem Erhitzen auf dem Wasserbade zersetzt; es fällt Eisenhydroxyd aus und die klare, farblose Flüssigkeit enthält dann freies Acetylaceton.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Lösung von Eisenacetylaceton durch Ferrocyankalium und Rhodankalium nicht verändert; auch durch Ammoniak fällt nur langsam und partiell, durch Alkalien aber sofort und vollständig Ferrihydrat nieder.

Ausserordentlich beständig ist das Salz gegen Säuren. Die rothe Farbe der Lösung wird durch Salzsäure nicht zerstört, sondern anfangs nur tiefer und mehr violett; selbst beim Kochen mit sechs Mol. Salzsäure wird sie noch nicht entfärbt, sondern erst durch grossen Ueberschuss von Säure zerstört. Diese Beständigkeit und die langsame und nur partielle Einwirkung der Salzsäure lässt sich durch Leitfähigkeit sehr gut verfolgen, da die Leitfähigkeit der Salzsäure durch Ferriacetylaceton nicht momentan zurückgeht und nach einiger Zeit bei einem Werthe stehen bleibt, der weit grösser ist, als der des Eisenchlorides, der also durch unverändert bleibende Salzsäure bedingt ist. Der Endzustand stellt sich zwar bei 25° ziemlich rasch, bei 0° aber viel langsamer her.

Leitfähigkeit von Ferriacetylaceton und Salzsäure.

$Fe(C_5H_7O_2)_3 + HCl$ bei v_{512} und 25°.

Zeit	1 Minute	45 Minuten	2,5 Stunden	3,5 Stunden
ε	163,4	160,8	155,5	154,2

	$Fe(C_5H_7O_2)_3 + 2HCl$			$Fe(C_5H_7O_2)_3 + 3HCl$	
Minuten	8	30	68	14	120
ε	245,2	244,3	243,3	273,4	270,1

Wenn die Umsetzung zu $FeCl_3 + 3\,HAc$ total wäre, so hätte sich eine fast um hundert Einheiten geringere Leitfähigkeit ergeben müssen, da nach Goodwin [37]) bei 25° für $FeCl_3$ $\varepsilon_{512} = 183{,}7$.

Leitfähigkeit von $Fe(C_5H_7O_2)_3 + HCl$ bei v_{512} und 0°.

Minuten	1	2,5	5	10	30
ε	78,9	72,5	70,3	70,1	69,9

$Fe(C_5H_7O_2)_3 + 3HCl$

Minuten	9	12	30	75
ε	127,8	126,2	125,8	124,5.

Dass der langsame Rückgang nicht von einer secundären Reaction zwischen dem in Freiheit gesetzten Acetylaceton und der Salzsäure herrührt, wurde dadurch bewiesen, dass eine wässrige Lösung von Acetylaceton auch nach mehrtägigem Stehen mit überschüssiger Salzsäure noch eine ebenso intensive Färbung mit Ferrichlorid gab, wie die frisch bereitete Lösung.

Auch der Umfang der Umsetzung in einer Lösung (Eisenchlorid und Acetylaceton) lässt sich durch Leitfähigkeit bis zu einem gewissen Grade ermitteln. Je mehr hierdurch freie Salzsäure gebildet wird, um so mehr muss die Leitfähigkeit steigen. Quantitativ lässt sich der Zustand jedoch deshalb nicht bestimmen, weil ausser der Verbindung $FeAc_3$ [38]) auch noch die Verbindungen $FeAc_2Cl$ und $FeAcCl_2$ entstehen werden, über deren Leitfähigkeit nichts bekannt ist. Der Versuch zeigt jedoch wieder, dass die Umsetzung sehr weitgehend erfolgt und dass

[37]) Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 1.

[38]) Ac bedeutet die Abkürzung für den Rest des Acetylacetons.

sie nicht augenblicklich, sondern erst nach einiger Zeit den Gleichgewichtszustand erreicht.

$FeCl_3 + 3C_5H_8O_2$ bei 25_0 und $v = 512$.

Minuten	1	2	5
ε	222,7	224,7	227,9 (constant)

Für $FeCl_3$ $\varepsilon_{512} = 183{,}7$.

Die Zersetzung des Ferriacetylacetons durch trocknen Chlorwasserstoff in nichtwässriger Lösung ist dagegen momentan und total. Eine hellrothe Lösung von ein Mol. Ferriacetylaceton in wasserfreiem Toluol wird nach Zusatz einer titrirten Toluollösung von einem Mol. HCl durch Bildung der Verbindung $Fe(C_5H_7O_2)_2Cl$ momentan tiefroth, nach Zusatz des zweiten Mol. HCl durch Bildung der Verbindung $Fe(C_5H_7O_3)Cl_2$ intensiv violettroth, aber durch Zusatz des dritten Mol. HCl bis auf die schwachgelbe Farbe der Eisenchloridlösung sofort entfärbt.

Chemische Reactionen des Ferriacetylacetons.

Reductionsmittel in saurer Lösung sind nicht anwendbar, weil sie das Metall aus dem Molekül entfernen. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ätherische Lösung wird schwarzes Eisensulfid gefällt; nach Filtriren und Abdestilliren des Aethers blieb ein farbloser, krystallinischer Rückstand, der jedoch, weil er Schwefel enthielt, nicht näher untersucht wurde.

Oxydation in ätherischer Lösung mit trocknem ätherischen Wasserstoffsuperoxyd lieferte, jedoch nur sehr langsam und in sehr geringer Menge, einen gelben Niederschlag, der sich nur schwer in Wasser löste. Derselbe schien ein Superoxyd zu sein, weil er aus Jodwasserstoff Jod frei machte; da aber auch das ursprüngliche Salz ähnlich — freilich nicht so stark — reagirte, konnte man daraus nichts Sicheres schliessen. Im Filtrat war eine in Wasser leicht lösliche Substanz enthalten, die jedoch nicht krystallisirte.

Kaliumpersulfat entfärbte die Eisenacetylacetonlösung beim Kochen. Durch Ausschütteln mit Aether wurde eine leicht-

flüchtige, farblose, eisenfreie Substanz erhalten, offenbar ein entferntes Zersetzungsproduct.

Eisenacetylaceton löst sich leicht in Acetylchlorid und hinterlässt beim Verdunsten im Exsiccator ein tiefrothes Oel ohne merkbare Chlorwasserstoffentwickelung. Dasselbe war in Wasser leicht mit tiefrother Farbe, in Toluol kaum löslich, konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden. Auch in Essigsäureanhydrid löst sich das Eisensalz leicht, aber ohne Farbenänderung auf, bleibt jedoch nach Verdunsten im Exsiccator unverändert vom Schmelzp. 177° zurück.

Phenylhydrazin reagirt mit Ferriacetylaceton in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Gasentwickelung und Oxydation, bei —15° jedoch ohne Zersetzung. Es fielen langsam kleine, glänzende Schuppen vom Schmelzp. 74° aus, die sich nicht reinigen liessen und bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzten. Aus verschiedenen Analysen des frischen Präparates liess sich keine einfache Formel berechnen. Auch ging der Kohlenstoffgehalt beim Aufbewahren erheblich zurück.

Weitere Versuche ergaben, dass die rothe Eisenacetylacetonlösung erst durch sechs Mol. Phenylhydrazin entfärbt wird, wobei das gesammte Eisen in den Niederschlag geht. Ein solches bei —25° hergestelltes, ebenfalls krystallinisches, bei 137° schmelzendes, aber schon bei 123° erweichendes Präparat explodirt bei stärkerem Erhitzen, auch nach vorheriger Behandlung mit Salpetersäure, was bei der Eisenbestimmung zu berücksichtigen ist. Auch dieses Product war zufolge mehrerer Analysen nicht einheitlich; es stellt wohl ein Gemisch von Condensations- und Additionsproducten dar. So wurde schliesslich nur noch nachgewiesen, dass die bekannte Neigung des Phenylhydrazins, Additionsproducte mit Metallsalzen zu bilden, auch gegenüber Ferrisalzen vorhanden ist; denn Eisenchlorid wird in ätherischer Lösung durch Phenylhydrazin ohne jede Gasentwickelung als ein weisser Niederschlag gefällt, der sämmtliches Eisen enthält, also offenbar ein Additionsproduct ist.

Die Producte aus p-Tolylhydrazin und Diphenylhydrazin besassen keine besseren Eigenschaften. Hydroxylamin wirkte unter Entwickelung von Ammoniak direct zersetzend. Gegen trocknes Ammoniak ist Ferriacetylaceton völlig indifferent.

Aluminiumacetylaceton, $Al(C_5H_7O_2)_3$, nach Combes dargestellt und aus Alkohol in schönen, weissen, im Wasser schwer löslichen Krystallen vom Schmelzp. 191° erhalten (berechnet 8,35 Al, gefunden 8,17 Al), giebt in wässriger Lösung mit Ferrichlorid eine schwache, aber doch deutliche rothe Färbung, wahrscheinlich in Folge hydrolytischer Spaltung. Zufolge der sehr geringen Leitfähigkeit bei 0°, $\varepsilon_{512} = 1{,}66$, ist es ein ungefähr ebenso schlechter Leiter wie das Eisensalz. Durch Salzsäure wird es in wässriger Lösung noch langsamer zersetzt.

$Al(C_5H_7O_2)_3 + HCl$ bei 0°. v = 512.

Minuten	1	2	4	8	10	12	40	120
ε	112,3	94,5	69,9	50,4	45,3	41,3	39,2	39,2

$Al(C_5H_7O_2)_3 + 3HCl$

Minuten	1,5	3	5	7	15	21	120	180
ε	164,3	152,4	142,4	136,2	127,3	124,7	118,7	115,5

Ein Versuch, das Aluminiumsalz in ätherischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren, ergab als Rückstand nur unverändertes Salz, wie aus der Analyse ersichtlich ist.

0,1225 g gaben 0,0225 g Al_2O_3.

	Berechnet für $Al(C_5H_7O_2)_3$	Gefunden
Al	8,35	8,42

Ferribenzoylaceton, nach Claisen dargestellt und aus Toluol in schönen hellrothen Krystallen erhalten, ist in Wasser vollständig unlöslich und daher zu Leitfähigkeitsbestimmungen nicht zu verwenden. Mit ätherischem Phenylhydrazin gab es einen schmutzigen, nicht zu reinigenden Niederschlag.

Ferrioxymethylenkampher, ebenfalls nach Claisen aus Toluollösung in purpurfarbenen Krystallen vom Schmelzp. 200° bis 205° erhalten, wird durch Phenylhydrazin in ätherischer Lösung entfärbt, ohne einen Niederschlag zu geben.

Ferribenzoylessigester, $Fe(C_{11}H_{11}O_3)_3$, war bisher nicht isolirt worden. Durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Benzoylessigester zu einer concentrirten wässrigen Eisenchlorid-natriumacetatlösung entsteht eine tiefrothe Färbung, aber kein Niederschlag. Beim Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Aethers erhält man jedoch einen öligen Rückstand, der nach einiger Zeit fest wird und sich aus Alkohol in tiefrothen Krystallen ausscheidet, die bei 128° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Das Salz ist in Wasser unlöslich. Aus einer wässrigen Lösung des Natriumbenzoylessigesters wird es jedoch durch Eisenchlorid nur als öliger Niederschlag gefällt.

0,5050 g gaben 0,0656 Fe_2O_3.

	Berechnet für $Fe(C_{11}H_{11}O_3)_3$	Gefunden
Fe	8,93	9,09

Die Bildung des Salzes aus Benzoylessigester und Ferrichlorid lässt sich nur in verdünnt alkoholischer Lösung durch einen merklichen Rückgang der Leitfähigkeit nachweisen.

Bei 25°, v = 42.

ε ($FeCl_3$) = 43,2, ε ($FeCl_3 + C_{11}H_{12}O_3$) = 50,1, sofort constant.

Ferrioxalessigester, $Fe(C_8H_{11}O_5)_3$. Oxalessigester verhält sich gegen Eisenacetat genau wie Benzoylessigester. Das Salz lässt sich durch Aether oder Benzol ausschütteln, scheidet sich aber nach Verdunsten des Aethers ölig aus und wird erst nach Auflösen in Alkohol durch Ausfällen mit Wasser fest. Auf der Thonplatte getrocknet, stellt es ein dunkelrothes, glänzendes Pulver dar, das hartnäckig etwas Feuchtigkeit zurückhält.

0,0831 g gaben 0,0101 g Fe_2O_3.

	Berechnet für $Fe(C_8H_{11}O_5)_3$	Gefunden
Fe	9,07	8,50

Ferriacetessigester konnte trotz mehrerer Versuche nicht in analysirbarem Zustande isolirt werden, da auch eine sehr concentrirte wässrige Lösung kein festes Salz ausscheidet und ebensowenig an Aether oder andere Lösungsmittel ein solches

abgab. Eisenäthylat lieferte beim Verdunsten mit Acetessigester einen rothen, unkrystallisirbaren Firniss.

Dass sich Acetessigester und Ferrichlorid trotz der intensiven Färbung nur in äusserst geringer Menge umsetzen, zeigt die sehr geringe Zunahme der Leitfähigkeit, bei 25°, v = 32:

$$\varepsilon\ (FeCl_3) = 108{,}5, \quad \varepsilon\ (FeCl_3 + 3C_6H_{10}O_3) = 109{,}4.$$

Ferrisulfat erfährt durch Acetessigester überhaupt keine merkliche Aenderung der Leitfähigkeit, trotz der auch hier auftretenden kirschrothen Farbe; bei 25° wurde sogar eine geringe Abnahme beobachtet:

(v = 18)

$$\varepsilon\ [^1/_2Fe_2(SO_4)_3] = 36{,}7, \quad \varepsilon\ [^1/_2Fe_2(SO_4)_3 + 3\,C_6H_{10}O_3] = 36{,}0;$$

bei 0° eine noch geringere Zunahme, nämlich von 21,8 auf 21,9.

In verdünnt alkoholischer Lösung tritt die Färbung bekanntlich besonders intensiv auf; dem entspricht es, dass unter diesen Bedingungen eine erhebliche Leitfähigkeitszunahme, das ist Salzbildung nachzuweisen war.

Bei v = 42 und 25°:

$$\varepsilon\ (FeCl_3) = 44{,}8, \quad \varepsilon\ (FeCl_3 + 3C_6H_{10}O_3) = 50{,}3.$$

Mit der Zeit verlieren alle diese Lösungen ihre Farbe in Folge Zersetzung des Esters; dabei nimmt die Leitfähigkeit zu.

Ferrisalicylsäure,

$$HO.Fe(C_6H_4\begin{cases}COOH\\O-\end{cases})_2[+\,(C_2H_5)_2O].$$

Dieses Salz erhält man am besten folgendermassen: Man schüttelt eine ätherische Lösung von Salicylsäure mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Eisenchlorid und Natriumacetat und trennt die untere Schicht ab. Nach mehrtägigem Stehen krystallisirt das Salz aus der ätherischen Schicht in grossen, granatrothen Prismen, welche ein Mol. Aether enthalten, der beim Erwärmen entweicht.

I. 0,2117 g exiccatortrockenes Salz ergaben 0,0403 Fe_2O_3.
II. 0,1383 g „ „ „ 0,0265 Fe_2O_3.
III. 0,1863 g „ „ verloren bei 105° 0,0319 $C_4H_{10}O$.

	Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2FeOH,C_4H_{10}O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Fe	13,29	13,32	13,40
$C_4H_{10}O$	17,59	17,11	—

Nach dem Erhitzen bis zur Gewichtsconstanz:

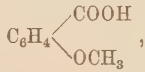
I. 0,1815 g gaben 0,0416 Fe_2O_3.
II. 0,2355 g „ 0,0533 Fe_2O_3.

	Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2FeOH$	Gefunden I.	Gefunden II.
Fe	16,13	15,65	15,84

Das ätherfreie Salz ist purpurfarben und löst sich in Wasser mit violettrother Farbe auf. Es zeigt dieselbe Beständigkeit gegen Säuren wie das Ferriacetylaceton.

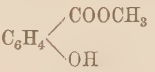
„Ferrisalicylsäure" löst sich, entsprechend ihrer Constitutionsformel, als echte Säure mit dunkelrother Farbe in Alkalien unverändert auf; wahrscheinlich zu Salzen von der Formel $HO.Fe(O.C_6S_4COOMe)_2$, die noch genauer untersucht werden sollen.

Methylsalicylsäure,



gab zwar in Form des käuflichen Präparates eine violette Färbung mit Ferrichlorid, die jedoch nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Wasser und schliesslich aus Aether verschwand und daher auf Verunreinigung mit Salicylsäure zurückzuführen war. Die reine Säure reagirt nicht mit Eisenchlorid.

Salicylsäuremethylester,



giebt mit Ferrichlorid eine tiefrothe Lösung, aus der sich jedoch mit Aether nichts ausschütteln lässt. Salicylaldehyd zeigt dasselbe Verhalten.

Die violette Verbindung aus Phenol und Ferrichlorid lässt sich auch bei Anwendung von Eisenäthylat nicht isoliren. Zusatz von Aether oder Alkohol zerstört die Färbung. Nach den

Beobachtungen von R. C. Farmer wird die Färbung durch wenig Salzsäure allmählich geschwächt, aber erst durch einen grossen Ueberschuss zerstört. In einer Lösung von

$$FeCl_3 + 3\,C_6H_5OH + 6\,HCl$$

ist die violette Farbe noch deutlich sichtbar.

Leitfähigkeit bei 25°, v = 32.

$\varepsilon\ (FeCl_3) = 106{,}8, \quad \varepsilon\ (FeCl_3 + 3\,C_6H_5OH) = 106{,}5.$

Aus der kaum merklichen Aenderung der Leitfähigkeit des Eisenchlorides durch das Phenol ergiebt sich, dass nur Spuren eines Ferriphenolates gebildet werden.

Pyrogallol und p-Aminophenol ergaben mit Eisenacetat violettschwarze, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche Eisensalze, die sich in Salzsäure mit gelber Farbe auflösen. Höchst wahrscheinlich sind sie gleichzeitig Oxydationsproducte. Ihre Analyse ergab keine auf eine einfache Formel stimmende Zahlen.

Von den drei isomeren Dioxybenzolen erzeugt das Resorcin (mit intensiv violetter Eisenchloridreaction) eine geringe Zunahme; Brenzkatechin und Hydrochinon, unter gleichzeitiger Oxydation, eine sehr starke Zunahme der Leitfähigkeit des Eisenchlorides:

Bei 25°, v = 32: $\varepsilon\ (FeCl_3$ allein) = 104,2.
$\varepsilon\ (FeCl_3 + 1^1/_2$ Resorcin) = 105,3.
$\varepsilon\ (FeCl_3 + 1^1/_2$ Hydrochinon) = 171,5.
$\varepsilon\ (FeCl_3 + 1^1/_2$ Brenzkatechin) = 201,2.

Dicarboxyglutaconsäureester giebt in verdünnter alkoholischer Lösung mit überschüssigem Ferrichlorid eine schöne blaue Färbung. Beim Ausschütteln mit Aether geht das Eisensalz in die obere Schicht, wird aber während des Verdunstens zersetzt. Leitfähigkeitsbestimmung in 50procentigem Alkohol bei 32 und 25°:

$\varepsilon\ (FeCl_3) = 45{,}7, \quad \varepsilon\ (FeCl_3 + 3\,C_{15}H_{28}O_8) = 44{,}8.$

Der geringe Rückgang der Leitfähigkeit ist wohl dem Einflusse des Nichtelektrolyten zuzuschreiben; das Ausbleiben

einer Zunahme zeigt, dass die Salzbildung eine ganz minimale sein muss. Die mit einem Mol. $FeCl_3$ entstandene Färbung ist schwach braunviolett. Die blaue Farbenreaction, welche den Ester charakterisirt, tritt erst nach Zusatz von überschüssigem Ferrichlorid auf und rührt also wahrscheinlich von einem chlorhaltigen Salz her.

Acethydroxamsaures Eisen, $Fe(C_2H_4NO_2)_3$, lässt sich nicht nach den früheren Methoden isoliren und war deshalb bisher unbekannt. Die Säure giebt zwar mit Ferrichlorid eine sehr intensiv blutrothe Färbung, das leicht lösliche Salz lässt sich aber nicht ausschütteln. Vermischt man jedoch alkoholische Lösungen von Säure und Eisenäthylat, so krystallisirt beim Stehen das Salz in schönen tiefrothen Prismen, die wenig in Alkohol, aber leicht in Wasser mit blutrother Farbe löslich sind.

0,1832 g gaben 0,0525 Fe_2O_3.
0,1629 g „ 21 ccm Stickgas bei 22° und 751,2 mm Druck.

	Berechnet für $Fe(C_2H_4NO_2)_3$	Gefunden
Fe	20,13	20,06
N	15,14	14,56

In wässriger Lösung ist es ein „Halbelektrolyt"; es ist weit stärker als Ferriacetylaceton, aber doch viel weniger als normale Salze ionisirt. Leitfähigkeit bei 25°:

$$\varepsilon_{100,8} = 7{,}5, \quad \varepsilon_{201,6} = 8{,}4.$$

Die wässrige Lösung giebt keinen Niederschlag mit Ferrocyankalium, wird durch concentrirte Ammoniaklösung tiefer roth und giebt erst nach einigen Stunden eine Fällung von Ferrihydrat.

Wenig Salzsäure erzeugt eine intensiv violette Farbe, die erst nach Zusatz eines grossen Ueberschusses verschwindet. Ein ganz ähnliches Bild ergab die Leitfähigkeit solcher Systeme im Vergleich mit der des Eisenchlorides. Letztere betrug bei 25° und $v_{201,6}$:

$$\varepsilon\ (FeCl_3) = 156{,}0.$$

$Fe(C_2H_4NO_2)_3 + 3\,HCl$ bei 25° und v = 201,6.

Minuten	1	2	5	15	45	120
ε	274,1	271,9	270,8	269,6	266,2	264,2

$Fe(C_2H_4NO_2)_3 + 3\,HCl$ bei 0°. v = 201,6.

Minuten	1	2	5	10	30	60
ε	220,2	204,7	198,5	190,3	176,2	172,4

Am nächsten Tage ε = 165,7.

Die Zersetzung findet also auch langsam und unvollständig statt, doch dürfte das anhaltende Sinken der Zahlen auch nach längerer Zeit wohl auf einer langsamen Bildung von salzsaurem Hydroxylamin aus der Hydroxamsäure beruhen, wobei Wasserstoffionen verschwinden.

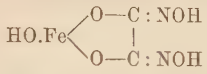
Oxalodihydroxamsaures Eisen, $C_2H_2N_2O_4.FeOH$, war bisher ebenfalls unbekannt, obgleich die Eisenchloridreaction schon von Hantzsch[39]) angegeben wurde. Die Säure ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln so wenig löslich, dass die üblichen Darstellungsmethoden des Salzes versagen. Wenn man jedoch die Säure in möglichst wenig verdünnter Natronlauge löst, mit Essigsäure ansäuert und mit Ferriacetatlösung versetzt, so fällt das Eisensalz als tiefvioletter Niederschlag aus, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit violetter Farbe wieder löst. Das Salz ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und konnte daher nicht gereinigt werden. Beim Erhitzen explodirt es heftig. Selbst durch wiederholtes Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure wird es nur langsam zersetzt. Zur Analyse muss es abwechselnd mit Salpeter- und Schwefelsäure erhitzt werden, bis es völlig in Ferrisulfat verwandelt ist. Erst dann kann man es ohne Explosionsgefahr zu Eisenoxyd verglühen.

I. 0,1952 g gaben 0,0800 Fe_2O_3.
II. 0,1848 g „ 0,0741 Fe_2O_3.
III. 0,1702 g „ 22,1 ccm Stickgas bei 22° und 746,2 mm Druck.

	Berechnet für $(C_2H_2N_2O_4)FeOH$	Gefunden		
		I.	II.	III.
Fe	29,30	28,68	28,06	—
N	14,69	—	—	14,45

[39]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 801.

Gleich der „Ferisalicylsäure“ löst sich auch „Ferrioxalhydroxamsäure“ in Alkalien mit rother Farbe ohne Abscheidung von Ferrihydrat auf. Wahrscheinlich besitzt die Eisenverbindung die Formel



und lässt noch die Oximwasserstoffatome durch Alkalimetalle vertreten.

Die Salzbildung aus Eisenchlorid und Oxalodihydroxamsäure lässt sich beobachten, wenn man überschüssige fein vertheilte Säure mit Ferrichloridlösung schüttelt. Die in Wasser fast unlösliche Hydroxamsäure löst sich alsdann mit intensiv blutrother Fabe auf, wahrscheinlich unter Bildung eines chlorhaltigen Salzes. Bei 25° und v_{32} wurde gefunden

$$\varepsilon\ (FeCl_3) = 109{,}7, \quad \varepsilon\ (FeCl_3 + 1^1/_2\ C_2H_4N_2O_4) = 203{,}6.$$

Die Säure giebt also ähnlich dem Acetylaceton eine weitgehende Umsetzung unter Freiwerden von Salzsäure.

Salicylhydroxamsaures Eisen, $(C_7H_5NO_3).Fe.OH$, entsteht in ähnlicher Weise und gleicht vollständig dem obenbeschriebenen Salz. Zufolge der Analyse scheinen die Wasserstoffatome beider Hydroxylgruppen durch Ferrieisen vertreten zu sein.

0,1735 g gaben 0,345 Fe_2O_3.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4\langle^{O-}_{C(NOH)O-}\rangle FeOH$	
Fe	14,84	13,92

Auch dieses Salz löst sich mit rother Farbe unzersetzt in Alkalien auf.

Die Versuche, durch Eisenäthylat, also bei völligem Ausschluss von Säuren, aus Cyanwasserstoff das noch unbekannte Ferricyanid, $Fe(CN)_3$ zu erhalten, waren erfolglos; die Componenten reagiren weder in alkoholischer noch in ätherischer Lösung mit einander; es bleibt reines Eisenäthylat zurück.

Diazoessigester liefert in analoger Weise zwar sofort ohne Stickstoffentwickelung eine Eisenverbindung mit Eisenäthylat,

jedoch nur in sehr geringer Menge. Dieselbe enthielt nur etwa 3 pC. Diazostickstoff und wurde deshalb nicht näher untersucht.

Chlorhaltige Salze der Typen FeX_2Cl und $FeXCl_2$ in fester Form darzustellen, gelang nicht. Ein Mol. Ferriacetylaceton, in Alkohol gelöst und mit einem Mol. titrirter alkoholischer Salzsäure versetzt, ergab nach Verdunsten im Exsiccator einen fast schwarzen, öligen Rückstand, der nicht fest zu erhalten war.

Ferner wurden nach der Methode von Morell und Crofts[40]) Lösungen von einem Mol. Ferrichlorid und einem Mol. Acetessigester in absolutem Aether gemischt und in Vacuum verdunstet. Auch hier entstand nur ein öliger Rückstand, der auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Er war schwer löslich in Aether mit violetter Farbe, unlöslich in Petroläther, wurde aber durch Behandlung damit grün und durch Contact mit Wasser oder Alkohol wieder violettroth.

Der Benzoylessigester verhielt sich ganz ähnlich.

Lanthanacetylaceton, $La(C_5H_7O_2)_3$.

Nach der Methode von Urbain zur Darstellung von Acetylacetonsalzen der seltenen Erden[41]) schüttelt man frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Lanthanhydroxyd mit einer verdünnten alkoholischen Lösung des Ketons, bis sich das Hydroxyd beim Erwärmen aufgelöst hat. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in kleinen weissen Nadeln aus.

0,1275 g gaben 0,0479 La_2O_3.

Berechnet für $La(C_5H_7O_2)_3$	Gefunden
31,72	32,00

Das Salz ist in Wasser so schwer löslich, dass nur eine Lösung von v_{256} dargestellt und untersucht werden konnte. Dieselbe ergab bei 25°

$$\varepsilon_{256} = 4{,}0.$$

[40]) Journ. chem. Soc. **73**, 345.

[41]) Compt. rend. **124**, 618.

Wie man sieht, ist das Lanthansalz zwar auch noch wenig, aber doch weit mehr dissocirt, als die Eisen- oder Aluminiumverbindung. Durch Salzsäure wurde es rasch, aber nicht vollständig in Lanthanchlorid und freies Acetylaceton zersetzt; gefunden wurde bei v_{96} und 25°:

$3\,HCl \quad \varepsilon = 365{,}5.$

$3\,HCl + La(C_5H_7O_2)_3 \quad \varepsilon = 255{,}2$ (sofort constant).

Bei derselben Verdünnung ergab eine Lösung von reinem Lanthanchlorid bei 25°:

$LaCl_3 \quad \varepsilon = 136{,}5.$

Nach Zusatz von drei Mol. Acetylaceton blieb die Leitfähigkeit unverändert.

Versuche mit Borsäure.

Mit Rücksicht auf die bekannte Thatsache, dass Borsäure mit polyvalenten Alkoholen, vor allen Mannit, zu relativ starken complexen Säuren zusammentritt, wurden auch einige organische Verbindungen mit Eisenchloridreaction auf ihr Verhalten gegen Borsäure untersucht. Meist liessen sich analoge Reactionen zwar nachweisen, indess in so geringem Umfange, dass sie nicht genauer untersucht wurden.

Acetylaceton und Borsäure, ersteres frisch destillirt, letztere, wie stets, durch Umkrystallisation gereinigt, ergaben eine farblose Lösung; Leitfähigkeit bei 25°:

Borsäure allein $\varepsilon_8 = 0{,}13, \quad \varepsilon_{32} = 0{,}20.$

„ + drei Mol. Acetylaceton, $\varepsilon_8 = 0{,}28, \quad \varepsilon_{32} = 0{,}99.$

Brenzcatechin und Borsäure gaben eine intensiv gelbe, erst durch viel Salzsäure wieder entfärbte Lösung, die stärker sauer reagirte als Borsäure; doch war deren Leitfähigkeit nicht viel stärker als die der Borsäure.

Bei 25° (Mittelwerthe aus drei Versuchen):

Borsäure allein $\varepsilon_{32} = 0{,}20.$

„ + drei Mol. Brenzkatechin $\varepsilon_{32} = 0{,}60.$

Anhang.

Ueber colloïdale Ferrihydrate und Ferrioxychloride.

Im Anschluss an die Verwendung von Eisenäthylat zur Darstellung gewisser Ferrisalze schwacher Säuren wurden die drei bekannten colloïdalen Lösungen von Ferrihydrat nochmals genauer untersucht, zumal manche der oben beschriebenen Ferriverbindungen an colloïdale Substanzen erinnern. Da diese colloïdalen Ferrihydrate häufig etwas chlorhaltig sind, wurden auch noch besonders chlorreiche Lösungen, also solche von Ferri- und Aluminiumoxychloriden von colloïdaler Beschaffenheit dargestellt und untersucht.

Eine nach Graham's Vorschrift bis zum Verschwinden der Chlorreaction dialysirte Colloïdlösung war zufolge der Analyse doch noch ziemlich stark chlorhaltig; die Flüssigkeit enthielt nämlich: Fe = 5,1 pC., Cl = 0,5 pC., wonach auf 18 $Fe(OH)_3$ ein Mol. $FeCl_3$ kommt. Ihr nicht direct nachweisbares Chlor konnte erst durch Erwärmen mit Salpetersäure und Ausfällen mit Silbernitrat gefällt und bestimmt werden. Leitfähigkeit bei 0°:

$$\varepsilon_{86,1} = 1{,}7, \quad \varepsilon_{172,2} = 2{,}3.$$

Die Reaction war deutlich sauer, die Farbe tief braunroth, klar und ohne merkliche Fluorescenz. Diese Lösung gab beim Coaguliren, vielleicht deshalb, weil sie etwas mehr Chlor als das Graham'sche Präparat enthielt, nicht das Gel, sondern das feste Hydrosol (d. h. das säureunlösliche Hydrat, welches von Wasser unter Bildung einer Pseudolösung aufgenommen wird).

Das zweite Colloïd wurde nach Grimaux[42]) durch Eingiessen einer alkoholischen Eisenäthylatlösung in Wasser hergestellt. Die klare, nichtfluorescirende, gelbbraune Lösung lässt sich kochen, ohne zu coaguliren und wird weder durch Ammoniak noch durch verdünnte Salzsäure coagulirt, wohl aber durch starke Säuren, Alkalien und Salze.

[42]) Bull. Soc. chim. [2] **41**, 157.

Das dritte Colloïd entsteht nach Péan de St. Gilles[43]) durch achtstündiges Erhitzen einer alkalifreien basischen Ferriacetatlösung auf 100° im geschlossenen Gefässe. Durch Dialyse bis zum Verschwinden der sauren Reaction erhält man eine ganz neutrale colloïdale Ferrihydratlösung von stark orangerother Fluorescenz. Nach monatelangem Stehen coagulirt sie partiell von selbst, unter Absetzen braunen Ferrihydrates. Bei dieser Coagulation, die sehr leicht, auch durch Zusatz von Salzsäure stattfindet, bildet sich stets das feste Hydrosol, welches man auch in schwarzbraunen Schuppen isoliren kann. Diese Lösung ist weniger beständig als die zwei anderen und zufolge ihrer Eigenschaften eine viel gröbere Suspension.

Sämmtliche obengenannte Lösungen reagiren mit Acetylaceton unter Bildung des bekannten Salzes, nicht aber mit Acetessigester.

Colloïdale Lösungen von Ferrioxychloriden entstehen durch Lösen von frischgefälltem und gut ausgewaschenem Ferrihydrat in wässriger Ferrichloridlösung. Wurde z. B. das Hydrat so lange eingetragen, als es sich noch leicht löste, so erhielt man eine Lösung von der Zusammensetzung

$$Fe = 3{,}78\ pC.,\ Cl = 0{,}71\ pC. = FeCl_3{,}9\,Fe(OH)_3.$$

Zur Analyse derselben wurde nach dem Verdünnen überschüssiges Silbernitrat hinzugefügt, erwärmt, mit Ammoniak alkalisch gemacht, das Ferrihydrat abfiltrirt und im Filtrate das Chlorsilber durch Ansäuren mit Salpetersäure gefällt.

Eine zweite Lösung von der einfacheren Zusammensetzung $Fe(OH)_2Cl$ wurde dargestellt, indem eine Eisenchloridlösung in drei Theile getheilt, aus zwei Drittel derselben das Hydrat gefällt und nach dem Reinigen in dem letzten Drittel aufgelöst wurde.

Beide Lösungen sind klar, nicht fluorescirend und intensiv rothbraun. Durch Mineralsäuren, Alkalien und Salze coaguliren sie sofort unter Bildung eines hellbraunen Niederschlages.

[43]) Ann. chim. phys. [3] **46**, 47.

Ob dieser Niederschlag ein Hydroxyd oder ein Oxychlorid ist, konnte nicht festgestellt werden, weil er sich nicht filtriren liess und auf der Thonplatte in die Poren gezogen wurde. Er stimmt jedoch in seinen Eigenschaften — Unlöslichkeit in Säuren, selbst nach dem Kochen, Bildung einer braunen Pseudolösung mit Wasser — mit dem festen Hydrosol von Péan de St. Gilles überein.

Die Angabe, dass das in diesen Lösungen enthaltene Chlor nicht ohne Ansäuern nachweisbar, also nach unserer jetzigen Auffassung nicht ionisirt ist, haben wir sogar für sehr chlorreiche Lösungen bestätigt und auch beobachtet, was unseres Wissens noch nicht bemerkt worden ist, dass solche Lösungen stark sauer reagiren und eine nicht unbedeutende Leitfähigkeit besitzen. Man muss daher unbedingt annehmen, dass sie (neben colloïdalem Ferrihydroxyd) eine complexe Ferrichlorwasserstoffsäure enthalten.

Leitfähigkeit von $Fe(OH)_2Cl$ bei 25°:

$\varepsilon_{1,37} = 3{,}8$, $\varepsilon_{2,74} = 4{,}4$.

Minuten	1	5	60	90	120
$\varepsilon_{5,48}$	5,2	5,3	5,8	5,9	6,1

Denn die Leitfähigkeit ist wohl auf Rechnung von Wasserstoffionen und complexen, Eisen und Chlor enthaltenden Anionen zu setzen. Die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Zeit erinnert an die analoge, bereits bekannte[44]) Erscheinung bei Eisenchloridlösungen.

Aluminiumoxychloridlösungen werden zweckmässiger nicht durch Lösen des Hydroxyds in Aluminiumchlorid dargestellt — was nur schwierig gelingt — sondern folgendermassen: Eine Aluminiumchloridlösung wird mit verdünntem Ammoniak versetzt, bis sich der gebildete Niederschlag beim Stehen nicht mehr auflöst, und hierauf der Dialyse unterworfen; auf diese Weise erhält man eine klare, farblose, nicht fluorescirende Flüssigkeit, die im Allgemeinen einer basischen Ferrichloridlösung

[44]) Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 1.

gleicht. Das Chlor ist ebenfalls nicht direct nachweisbar, die Analysen wurden also auf die oben beschriebene Weise ausgeführt. Zwei solche Lösungen ergaben:

I. Al = 0,112 pC., Cl = 0,028 pC. = $AlCl_3$, 6.6 $Al(OH)_3$.
II. Al = 0,116 pC., Cl = 0,0048 pC. = $AlCl_3$, 11 $Al(OH)_3$.

Die Reaction ist deutlich sauer. Alkalien, Schwefelsäure, Chlornatrium, Chlorbaryum u. s. w. coaguliren, nicht aber Salzsäure oder Salpetersäure. Als Coagulum wird nicht, wie meistens aus Ferrilösungen, das Hydrosol, sondern das Hydrogel gefällt. Ein Hydrosol-ähnliches festes Product erhält man aber durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade. Dasselbe stellt eine glasartige Masse dar und löst sich in Wasser unter Bildung einer opalescirenden Pseudolösung, deren Chlor nunmehr direct nachweisbar ist.

Zu einer befriedigenden Erklärung dieser Erscheinungen reichen die bisherigen Beobachtungen, vielleicht auch unsere gegenwärtigen Anschauungen über die Natur lockerer chemischer Verbindungen (nach unbestimmten bezw. unbestimmbaren Verhältnissen) und der colloïdalen Lösungen noch nicht aus.

Lebenslauf.

Ich, Cecil Henry Desch, Sohn des Baumeisters Henry Thomas Desch und dessen Ehefrau Harriet, geb. Ingerson, bin geboren am 7. September 1874 zu London.

Ich besuchte die Birkbeck School, studirte danach drei Jahre am „City & Guilds of London Technical College, Finsbury“ Chemie, und erhielt das Abgangszeugniss. Seitdem bin ich Chemiker und Direktor des Laboratoriums der Fabrik F. Kendall and Son zu Stratford-on-Avon gewesen. Im Jahre 1895 habe ich das „Bachelor of Science“ Examen der Londoner Universität, erster Klasse, bestanden. Dann liess ich mich an der Universität Würzburg immatrikuliren und arbeitete, nachdem ich daselbst das Verbandsexamen für Chemiker bestanden hatte, unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen resp. Praktika der Herren Professoren Meldola, Perry und S. P. Thompson zu London, sowie diejenigen der Herren Professoren und Docenten Dr. Hantzsch, Dr. Kraus, Dr. Ley, Dr. Medicus, Dr. Tafel und Dr. Wien zu Würzburg.

Allen meinen sehr verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Buchdruckerei d. Leipz. Tagebl. (E. Polz), Leipzig.